

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/94034 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 5/08**,
C09D 163/08, C08G 77/04, C25D 11/24, 11/02

[DE/DE]; Blaubergweg 2, 01731 Kreischau (DE). **SI-MON, Frank** [DE/DE]; Nordstrasse 22b, 01099 Dresden (DE). **LENK, Andreas** [DE/DE]; Windmühlenweg 11, 01728 Bannwitz (DE). **PANZNER, Michael** [DE/DE]; Steglichstrasse 24, 01324 Dresden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02167

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2001 (07.06.2001)

(74) Anwalt: **KAIUWEIT & UHLEMANN**; Bamberger Strasse 49, 01187 Dresden (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 28 772.7 7. Juni 2000 (07.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN** [DE/DE]; Mommsenstrasse 13, 01069 Dresden (DE). **INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V.** [DE/DE]; Hohe Strasse 6, 01069 Dresden (DE). **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHARNWEBER, Dieter** [DE/DE]; Bautzner Landstrasse 180, 01324 Dresden (DE). **THIEME, Michael** [DE/DE]; Altrochwitz 5, 01326 Dresden (DE). **WORCH, Hartmut** [DE/DE]; Bernhardstrasse 27a, 01069 Dresden (DE). **FRENZEL, Ralf** [DE/DE]; Röthenbacher Strasse 11, 01189 Dresden (DE). **LAPPAN, Uwe** [DE/DE]; Bergstrasse 64, 14727 Premnitz (DE). **LUNKWITZ, Klaus** [DE/DE]; Georg-Schumann-Strasse 6, 01069 Dresden (DE). **SCHMIDT, Sylvia**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ULTRAHYDROPHOBIC SURFACES, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: ULTRAHYDROPHOBE OBERFLÄCHEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to ultrahydrophobic surfaces of metallic materials, to methods for the production thereof and to their use for producing articles that cannot be made wet with water. According to the invention, the ultrahydrophobic surfaces can be obtained by surface-structuring metallic materials using intensified anodic oxidation or by means of etching or pickling treatments or using laser ablation and by providing the surfaces with a thin hydrophobic coating that does not significantly alter the surface structuring.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ultrahydrophobe Oberflächen metallischer Werkstoffe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von mit Wasser nicht benetzbaren Gegenständen. Erfindungsgemäß sind die ultrahydrophoben Oberflächen erhältlich durch Oberflächenstrukturierung metallischer Werkstoffe mittels intensivierter anodischer Oxidation oder durch Ätz- oder Beizbehandlungen oder Laserablation und Ausrüstung mit einer dünnen, die Oberflächenstrukturierung nicht signifikant verändernden, hydrophoben Beschichtung.

WO 01/94034 A1

Beschreibung

Ultrahydrophobe Oberflächen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung

Die Erfindung betrifft ultrahydrophobe Oberflächen metallischer Werkstoffe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von mit Wasser nicht benetzbaren Gegenständen.

Ultrahydrophobie ist durch eine extrem verringerte Benetzbarkeit von Festkörperoberflächen gekennzeichnet; sie führt zur Ausbildung von nahezu kugelförmigen Wassertropfen, die auf der Oberfläche keinerlei Halt finden und auch bei sehr geringer Neigung abrollen. Bei messtechnischer Charakterisierung treten vernachlässigbare Differenzen zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkeln ($\Theta_a \approx \Theta_r$) auf. Unter Anwendungsgesichtspunkten bildet die Ultrahydrophobie die wesentliche Voraussetzung für die so genannten Selbstreinigungseigenschaften, die eine außerordentlich vereinfachte Reinhaltung von luftkontaktierten und einer Schmutzablagerung ausgesetzten Oberflächen gestatten, indem auf die Nutzung oberflächenaktiver Reinigungsmittel (Tenside) wie auch auf mechanische Unterstützung vollständig verzichtet werden kann. Bei Anwendungen im Außenbereich kann die Reinigung bereits durch Niederschläge erfolgen. Aus bisher bekannten Arbeiten zur Ultrahydrophobie geht hervor, dass diese nur im Verbund geeigneter morphologischer und chemischer Eigenschaften der Materialoberflächen zu erzielen ist und daher meist eine Kombination von Verfahren herangezogen werden muss.

US-3 354 022 (1964) beschreibt grundlegende, modellhafte Experimente, die wasserabweisenden Eigenschaften von bereits intrinsisch hydrophoben Wachsen und Polymerwerkstoffen auf dem Wege einer bei erhöhter Temperatur erfolgenden Prägung der Oberfläche zu verstärken. Die charakteristischen Abstände der so erzeugten Mikroprofile sollen nicht mehr als 1000 μm bei Profilhöhen von mindestens 50 % der Abstände betragen, wobei als weitere Bedingung genannt wird, dass der luftgefüllte Zwischenraum einen Anteil von ≥ 60 % an der kontaktierenden Oberfläche einnimmt.

In ganz allgemeiner Weise und unter Bezug auf pflanzliche Vorbilder („Lotus-Effekt[®]“) gibt WO 96/04123 A1 als Bedingungen für das Zustandekommen selbstreinigender Oberflächen an, dass eine künstliche Profilierung mit Erhebungen und Vertiefungen durch Abstände von 5-200 μm und Höhen von 5-100 μm gekennzeichnet sein müsse. Dabei können die Erhebun-

gen aus intrinsisch hydrophoben Polymeren bestehen oder stabil hydrophobiert sein. Technisch nutzbare Verfahren werden allerdings nur am Rande und in allgemeiner Form berührt. In einer sehr ähnlichen Art werden in **DE 198 03 787 A1** Bedingungen für hydrophobe Oberflächen genannt (Abstand 0,05-10 μm , Höhe 0,05-10 μm), wobei als weitere bestimmende Größe die Oberflächenenergie des unprofilierten Materials von 10-20 mN/m angeführt wird. Auch hier stehen technisch nutzbare Verfahren nur im Hintergrund; genannt werden die bereits erwähnten Prägeverfahren, lithografische Verfahren und Plasmapolymersation. Diese Verfahren sind grundsätzlich auch für Metalle anwendbar. Jedoch müssen insbesondere die beiden erstgenannten aber als relativ aufwändig und kostenintensiv eingeschätzt werden, vor allem dann, wenn in industrieller Fertigung ein hoher Flächendurchsatz erzielt werden soll.

Ein Teil der Arbeiten sieht an Hand konkreter Beispiele und ohne Bezug zu metallischen Oberflächen vor, dass die gewünschten morphologischen Eigenschaften durch Aufbringen von feinstpartikulären Fremdstoffen auf die jeweiligen Substrate erzeugt werden, wobei die deponierten Materialien selbst nicht hydrophob sind. Ihre Fixierung erfolgt gleichzeitig mit der Hydrophobierung in einem zweiten Schritt. Hierunter fallen **JP 07316546** (1995), **JP 10025469** (1998) und **DE 197 46 053 A1** (1999) sowie **EP 0 687 715 A2**. Als grundsätzlich nachteilig ist hierbei anzusehen, dass der Fixierungs- und Hydrophobierungsschritt so zu erfolgen hat, dass einerseits die erforderliche Festigkeit erzielt wird, was bestimmte Aufwandsmengen bedingt, und andererseits die durch die Partikel gegebene Mikroprofilierung des Komposits durch die Überformung mit einem Flüssigkeitsfilm nicht verloren geht.

Dieser Nachteil besteht nicht, wenn die Herausbildung der Oberflächengestalt bedingende Substanz mit dem Substrat unmittelbar verbunden ist. Dann kann eine Fixierung umgangen werden, und es können sehr dünne Filme zum Zwecke der chemischen Modifizierung appliziert werden. Hierbei kommen chemische und elektrochemische Verfahren in Betracht, die unter Beteiligung des Substrats zum Aufwachsen von Oxiden oder anderen Konversionsprodukten führen. An vorderer Stelle ist in diesem Zusammenhang Aluminium zu nennen, das unter relativ variablen Bedingungen eine anodische Oxidschichtbildung mit Schichtdicken von einigen 10 μm erlaubt. In der Regel führt die Anodisierung jedoch zu Schichten, deren Rauheit weit unter dem für das Zustandekommen der Ultrahydrophobie notwendigen Bereich liegt.

DE 39 00 169 (1989) stellt ein Beispiel dafür dar, dass die im Anschluss an die anodische Schichtbildung üblicherweise erfolgende Verdichtung mit einer Imprägnierung verbunden werden kann, die auf langkettig-organisch modifizierte Säuren zurück greift und zu einer Verbesserung des Schutzes vor atmosphärischer Korrosion führen soll. Ultrahydrophobe Eigenschaften werden nach DE 39 00 169 aber nicht erreicht. Auch JP 07003194 (1995) zielt auf eine wasserabstoßende Behandlung ab; hier wird auf ein nicht näher spezifiziertes Al-Substrat eine hochglänzende Polymerbeschichtung aufgebracht. Zur Verstärkung der Korrosionsbeständigkeit von oxidiertem Aluminium sieht EP 0 460 700 B1 die Einwirkung von fluorhaltigen gasförmigen Substanzen vor.

Im Gegensatz zu den genannten Erfindungsbeschreibungen wird in JP 6306684 (1994) eine modifizierte anodische Schichtbildung angestrebt, die durch Beeinflussung der Lösungszusammensetzung eine verbesserte Haftfestigkeit der im Nachgang aufgetragenen korrosionsfesten Beschichtung erbringen soll. Eine Veränderung gegenüber dem herkömmlichen Vorgehen liegt auch in der in J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 287-294 beschriebenen anodischen Behandlung vor. Hier wurde eine Aufrauung der Oxidschichtoberfläche in 0,5 mol/l Schwefelsäure bei Raumtemperatur und einer weit über das Übliche ausgedehnten Anodisierungsdauer von drei Stunden herbei geführt und in Kombination mit fluorierten Monoalkylphosphaten oder fluorierten Trichlorsilanen eine wesentliche Vergrößerung der Randwinkel und u.U. eine oleophobe Oberfläche erzielt.

Die Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, ultrahydrophob und damit kontaminationswidrig ausgerüstete Oberflächen von Metallwerkstoffen zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ultrahydrophobe Oberflächen gelöst, die durch Oberflächenstrukturierung metallischer Werkstoffe mittels intensivierter anodischer Oxidation oder durch Ätz- oder Beizbehandlungen oder durch Laserablation erhalten werden und mit einer dünnen, die Oberflächenstrukturierung nicht signifikant verändernden hydrophoben Beschichtung ausgerüstet sind.

Erfindungsgemäß werden ultrahydrophobe, metallische Oberflächen so hergestellt, dass in einem ersten Verfahrensschritt die erforderliche Gestalt der Oberfläche erzeugt und in einem

weiteren Verfahrensschritt die strukturierte, mikrorauhe Oberfläche unter Verwendung hydrophobierender Substanzen bzw. ihrer Lösungen chemisch modifiziert wird.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt speziell bei Aluminiumwerkstoffen als erster Verfahrensschritt eine anodische Behandlung unter intensivierten Bedingungen. Es hatte sich gezeigt, dass die Übernahme bekannter anodischer Prozessbedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Boratpuffer oder 20%-iger Schwefelsäurelösung (2,3 mol/l), eine Ultrahydrophobierung bei nachfolgender chemischer Modifizierung nicht bewirkte. Selbst variierte Stromdichten (15-30 mA/cm²) und variierte Temperaturen (Raumtemperatur, 15 °C, 30 °C, ≥ 50 °C) führten bei anodischer Oxidation in 20%-iger Schwefelsäurelösung nicht zu ultrahydrophoben Eigenschaften. Positive Effekte wurden auch nicht in 0,5 mol/l H₂SO₄ unter den in der Literatur J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 287-294 angegebenen Bedingungen beobachtet.

Überraschenderweise konnte nun festgestellt werden, dass sich in einem eingeschränkten Temperaturbereich und bei hinreichend langer Behandlungsdauer ein solches Wechselspiel von Oxidwachstum und Auflösung einstellt, das mit einer qualitativ neuartigen Aufrauung der Oberfläche einher geht und zu ausgeprägten Ultrahydrophobierungseffekten führt. Die dynamische Randwinkelmessung mit Wasser ergab Fortschreitwinkel von ca. 155° bei praktisch verschwindender Hysterese ($\Theta_a \approx \Theta_r$).

Die anodische Oxidation von Al-Werkstoffen in einer Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von 0,5–5 mol/l wird erfindungsgemäß bei einer Stromdichte von 20 bis 45 mA/cm², einer Temperatur von 35 bis nahezu 50 °C und einer Dauer von 1000 bis 1800 s geführt. In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die anodische Oxidation in einer Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von 2–2,5 mol/l, bei einer Stromdichte von 28 bis 35 mA/cm², einer Temperatur von 35 bis 45 °C und einer Dauer von 1200 bis 1500 s.

Wie Fig. 1 (Ausführungsbeispiel 1) in Form rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bei unterschiedlich hoher Vergrößerung und Perspektive nachweist, bildet sich bei intensivierter anodischer Oxidation von Al Mg1 eine aus gebirgsartigen Graten bestehende Oberflächen-

gestalt, deren charakteristische Abstände im Bereich von ca. 2 μm liegen und die Rauheitsanteile auch im Sub- μm -Bereich aufweist. Metallografische Untersuchungen und AFM-Messungen zeigten, dass die Profilhöhe ca. 2 μm ausmacht, wobei die Gesamtdicke des Oxids ca. 10 μm beträgt.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die beschriebenen Effekte nur in einem vergleichsweise engen Fenster der experimentellen Bedingungen realisieren. Die Sensibilität der Behandlung gegenüber Abweichungen in den Bedingungen wird durch Ausführungsbeispiel 2 sowie Fig. 2 und 3 demonstriert. Hier wird nachgewiesen, dass bei einem bestimmten Bedingungssatz auch eine vergleichsweise geringe Veränderung der Temperatur oder der Behandlungsdauer zu einer grundlegenden Abweichung der Oberflächengestalt und, in ihrer Konsequenz, nicht zur Ausbildung der ultrahydrophoben Eigenschaften führt.

Mikrorauhe Oberflächenstrukturen mit charakteristischen Merkmalen in der Größenordnung von 1 μm können entsprechend der chemischen und metallurgischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe auch durch Ätz- oder Beizbehandlungen erhalten werden, die unter Stromfluss oder außenstromlosen Bedingungen durchgeführt werden. Im Falle von Titan, einem durch eine Reihe sehr vorteilhafter Eigenschaften, wie geringe Dichte, hohe Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität, gekennzeichneten Metall, ist zur Ausbildung der Mikrostruktur ein ätztechnisches Herangehen genutzt worden. Zunächst bestehen bei diesem Metall ebenso wie bei anderen Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur auf Grund der ausgeprägt anisotropen Eigenschaften ungünstige Voraussetzungen für einen gleichmäßigen Oberflächenangriff. Überraschenderweise konnten mit Schwefelsäure-Salzsäure-Gemischen Medien gefunden werden, die bei deutlich erhöhter Temperatur zur Aufhebung der Passiveigenschaften und zu einem aufräudenden, auf allen Kornschnittflächen gleichmäßigen Materialangriff führen, ohne dass eine selektive Korrosion (z.B. Lochkorrosion) eintritt oder ein bevorzugter Angriff der Korngrenzbereiche initiiert wird. Dies ist im Ausführungsbeispiel 3 (Fig. 4) demonstriert.

Alternativ zur Oberflächenstrukturierung mittels intensivierter anodischer Oxidation oder durch Ätz- oder Beizbehandlung gelang es überraschenderweise durch Laserablation ebenfalls, zu geeigneten Mikroprofilen aus arrayartig angeordneten Erhebungen zu kommen, wäh-

rend fotolithografisch-chemische und Mikroprägeverfahren nicht zu vollem Erfolg geführt hatten. Das Gelingen einer solchen Herangehensweise konnte, beispielsweise im Gegensatz zu keramischen Werkstoffen, nicht von vornherein erwartet werden. Einerseits weisen Metalle eine hohe Reflektivität auf, die mit einem verminderten Eintrag der zur Verdampfung erforderlichen Strahlungsenergie verbunden ist. Andererseits ist die Energiedissipation ins Innere metallischer Werkstoffe auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit beachtlich. Bei Metallen mit einem niedrigen Schmelzpunkt, wie z. B. Al (660 °C), besteht zudem die Gefahr des „Zulaufens“ der zu erzielenden Mikrostrukturen. Dies alles bedingt eine beträchtliche Unsicherheit, ob bei Metallen einschließlich solcher mit niedrigen Schmelzpunkten eine Strukturierung und Profilierung im Bereich nur weniger 10 µm zu erreichen sein würde. Überraschenderweise konnten jedoch mittels Laserablation mikrorauhe Oberflächenstrukturen erzielt werden.

Für die laserbasierte Oberflächenstrukturierung ließ sich sowohl das Maskenprojektionsverfahren mit einem Excimer-Laser als auch das direkt schreibende Verfahren unter Nutzung von Nd:YAG-Lasern mit fokussiertem Strahl und rasternder Strahlsteuerung erfolgreich einsetzen, wie in den Ausführungsbeispielen 4 und 5 dokumentiert wird. Fig. 5 zeigt eine mikrorauhe Oberflächenstruktur aus zerklüfteten Höckern, die durch Laserablations-Mikrostrukturierung von Rein-Aluminium erhalten wurde.

Zur chemischen Modifizierung der strukturierten Oberflächen mit einer dünnen, die Oberflächenstrukturierung nicht signifikant verändernden, hydrophoben Beschichtung eignen sich trifunktionelle Alkylsilane des Typs $R-SiX_3$, wobei X ein Halogenatom, eine Acyloxygruppe oder eine Alkoxygruppe sein kann und R ein Alkylrest mit einer Kettenlänge von mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wobei Wasserstoffatome teilweise gegen Fluoratome ausgetauscht sein können, wie zum Beispiel Hexadecyltrimethoxysilan (HTMS), Octadecyltrichlorsilan (OTS) oder 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltriethoxysilan (PFDTES) bzw. deren Lösungen. Ihre Anbindung an die hydroxylierte Oxidoberfläche ist über eine kovalente Anbindung unter Knüpfung von (Al-O-Si)-Bindungen vorstellbar.

Erfindungsgemäß führt auch eine sequenzielle Anwendung eines Aminosilans, z.B. N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AAPS), und einer perfluorierten Alkansäure, z.B. Perfluornonansäure, zur Ultrahydrophobierung der strukturierten Oberflächen. Eine stabile Ultrahydrophobierung wird auch bei Anwendung von AAPS und/oder Teflon® AF,

bile Ultrahydrophobierung wird auch bei Anwendung von AAPS und/oder Teflon® AF, einem amorphen Fluorpolymer der Fa. DuPont, erzielt.

Im Falle des Vorliegens oxidischer, mikro- oder nanoporöser Oberflächen kann die primäre Oberflächenstruktur vorteilhaft durch Behandlung mit Polyalkenepoxiden verfestigt werden. Als Nebenreaktion der kovalenten Anbindung des Polyepoxids an die strukturierte Oberfläche treten im Polymeren Vernetzungsreaktionen zwischen Epoxidgruppen und alkoholischen OH-Gruppen ein, die bei der Ringöffnung des Epoxids während der kovalenten Anbindung an die (Metall-OH)-Gruppen der Oberfläche entstehen. Bei der Reaktion zwischen den anorganischen Metallen bzw. deren Oxiden werden nicht alle Epoxidgruppen geöffnet bzw. umgesetzt. Die Restepoxidgruppen lassen sich dann mit per- oder teilfluorierten Alkoholen, wie z.B. Perfluor-tert.-butanol, 1H,1H-Perfluor-1-octanol, 1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-octanol, 1H,1H-Perfluor-1-decanol, 1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-decanol, 1H,1H-Perfluor-1-dodecanol, 1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-dodecanol, 1H,1H-Perfluor-1-tetradecanol und 1H,1H-Perfluor-1-hexadecanol umsetzen. Die Ausbildung des oberflächennahen polymeren Polyepoxid-Netzwerkes stabilisiert die primär erzeugten Strukturen mechanisch.

Anhand beigefügter Abbildungen werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert. Dabei zeigen:

- Fig. 1 REM-Aufnahmen einer mittels intensivierter anodischer Oxidation strukturierten Al Mg1-Oberfläche (2,3 mol/l H_2SO_4 , 40 °C, 30 mA/cm², 1200 s); a) mit Inlens- und SE-Detektor; b) mit SE-Detektor, Probe 35° gekippt
- Fig. 2 REM-Aufnahme einer bei leicht abgesenkter Temperatur behandelten Al Mg1-Probe (35 °C, 28 mA/cm², 1200 s)
- Fig. 3 REM-Aufnahme einer mit leicht verkürzter Zeitdauer behandelten Al 99,5-Probe (40 °C, 28 mA/cm², 1000 s)
- Fig. 4 REM-Aufnahme einer mittels außenstromloser Ätzung strukturierten Ti Grade 2-Oberfläche (4 mol/l H_2SO_4 + 4 mol/l HCl, 60 °C, 2400 s); Probe 35° gekippt
- Fig. 5 REM-Aufnahme einer mittels Laserablation (Excimer-Laser, Maskenprojektionsverfahren) strukturierten Al 99,5-Oberfläche

Ausführungsbeispiel 1

Eine Blechprobe des niedrig legierten Aluminiumwerkstoffs Al Mg1 (EN AW-5005) wird in Natronlauge der Konzentration 1 mol/l bei Raumtemperatur 10 min gebeizt, mit Wasser zwischengeschült, in 1 mol/l HNO₃ für 2 min dekapiert und wiederum gespült sowie zwischenzeitlich in Wasser aufbewahrt. Unter Verwendung von 2,3 mol/l H₂SO₄ und einer Platingegen-elektrode wird die anodische Oxidation bei (40±1) °C, einer Stromdichte von 28 mA/cm² und unter Rührung bei einer Dauer von 1200 s durchgeführt. Die Probe wird einige Minuten unter fließendem Wasser gespült und zur Vermeidung von atmosphärisch bedingten Kontaminationen unter Wasser aufbewahrt.

Nach halbstündiger Lagerung in absolutem Ethanol wird das Aminosilan AAPS als 10 Vol. %-ige ethanolische Lösung für 3 h zur Einwirkung gebracht. Die Probe wird mit Ethanol und Aceton gespült, luftgetrocknet und bei 120 °C für 1 h getempert. Die Einwirkung von Teflon® AF 1601 (als 0,3 %-ige Lösung in FC 75, einem perfluorierten Lösungsmittel) erfolgt in gleicher Weise; die Temperung 1 h bei 120 °C und 1 h bei 170 °C.

Die dynamische Kontaktwinkelmessung wurde an 5-10 Stellen der Probenoberfläche bei 10-20 Messpunkten des Randwinkels pro Tropfen vorgenommen. Typische ultrahydrophobe Eigenschaften belegende Werte sind Fortschrittswinkel von 155-160° und Rückzugswinkel von ca. 155° mit Wasser als Messflüssigkeit. Die Berechnung der Oberflächenenergien für den gebeizten, nicht profilierten Zustand ergibt nach D. Li und A.W. Neumann, J. Colloid Interface Sci. 148 (1992) 190 typische Werte von 8-9 mN/m, wobei nur geringe Unterschiede zu anderen Berechnungsmethoden, z. B. nach D.K. Owens, P.C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741 auftreten.

Fig. 1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer nach Ausführungsbeispiel 1 strukturierten Al Mg1-Oberfläche, wobei zur besseren Veranschaulichung unterschiedliche Detektionsweisen und Vergrößerungen gewählt wurden und im Fall von Fig. 1b die Probe gekippt vorliegt. Sichtbar ist eine aus gebirgsartigen Graten bestehende Oberflächengestalt, deren charakteristische Abstände im Bereich von ca. 2 µm liegen und die Rauheitsanteile

auch im Sub- μm -Bereich aufweist. Metallografische Untersuchungen und AFM-Messungen wiesen nach, dass die Profilhöhe ca. 2 μm ausmacht, wobei die Gesamtdicke des Oxids ca. 10 μm beträgt.

Ausführungsbeispiel 2

Eine Blechprobe von Rein-Aluminium Al 99,5 (EN AW-1050) wird in Natronlauge der Konzentration 1 mol/l bei Raumtemperatur 10 min gebeizt, mit Wasser zwischengespült, in 1 mol/l HNO_3 für 2 min dekapiert und wiederum gespült sowie zwischenzeitlich in Wasser aufbewahrt. Unter Verwendung von 2,3 mol/l H_2SO_4 und einer Platingenelektrode wird die anodische Oxidation bei $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, einer Stromdichte von 28 mA/cm^2 und unter Rührung bei einer Dauer von 1200 s durchgeführt. Die Probe wird einige Minuten unter fließendem Wasser gespült und zur Vermeidung von atmosphärisch bedingten Kontaminationen unter Wasser aufbewahrt.

Die chemische Modifizierung erfolgt durch Silanisierung nach halbstündiger Lagerung in absolutem Ethanol mit einer 10 Vol.-%-igen HTMS-Lösung in Aceton unter Zugabe von 5 Tropfen Triethylamin als Katalysator. Die Probe wird mit Ethanol und Aceton gespült, luftgetrocknet und 1 h bei 120°C getempert.

Die dynamische Kontaktwinkelmessung wurde mit Wasser als Messflüssigkeit an 5-10 Stellen der Probenoberfläche bei 10-20 Messpunkten des Randwinkels pro Tropfen vorgenommen. Mit einem mittleren Fortschrittswinkel von 116° und einem Rückzugswinkel von 32° ergaben sich keine ultrahydrophoben Eigenschaften.

Fig. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer nach Ausführungsbeispiel 2 behandelten Al-Oberfläche. Eine mikrorauhe Oberflächengestalt, wie sie durch eine Behandlung bei nur um 5 K höherer Temperatur gebildet wird und die als notwendige Voraussetzung für die Ausbildung ultrahydrophober Eigenschaften erkannt wurde (vgl. Ausführungsbeispiel 1, Fig. 1), liegt nicht vor.

Ähnlich unvollkommene Befunde ergeben sich, wenn die Al-Probe unter den in Ausführungsbeispiel 1 genannten Bedingungen behandelt wird, die Dauer der Oxidation jedoch nicht

1200 s, sondern nur 1000 s beträgt. Überraschenderweise geht eine solche Zeitverkürzung nicht linear ein, sondern ruft eine qualitativ völlig andere Oberflächengestalt mit relativ glatter Oxidoberfläche hervor (Fig. 3).

Ausführungsbeispiel 3

Eine Blechprobe von Ti (cp Ti Grade 2) wird durch Anwendung von Benzin oder Aceton gereinigt, in einer Mischsäure aus 4 mol/l HNO_3 und 0,9 mol/l HF bei Raumtemperatur 60 min gebeizt und gespült.

Die Mikroprofilierung der Oberfläche geschieht unter Verwendung einer Mischsäure aus 4 mol/l H_2SO_4 und 4 mol/l HCl bei 60 °C, 40 min. Dieses Vorgehen ergibt eine sehr fein aufgeraute Oberfläche, die qualitativ ähnliche morphologische Merkmale wie Aluminium nach intensivierter anodischer Oxidation entsprechend Ausführungsbeispiel 1 aufweist, jedoch einen nur sehr dünnen Oxidfilm trägt.

Zur Entfernung atmosphärischer Kontaminationen wird die Probe einer O_2 -Niederdruck-Plasmabehandlung HF-Plasmareinigung bei geringen Sauerstoffdrücken unterzogen.

Die Probe wird zur chemischen Modifizierung für eine Stunde in einer Lösung aus Teflon[®] AF 1601 (als 0,3 %-ige Lösung in FC 75) immerniert und nach kurzem Trocknen an der Luft im Trockenschrank getempert (1 h bei 120 °C und 1 h bei 170 °C).

Der Erfolg der Behandlung wurde wiederum mittels dynamischer Kontaktwinkelmessung nachgewiesen.

Fig. 4 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer nach Ausführungsbeispiel 3 strukturierten Ti-Oberfläche, wobei die Probe zur besseren Veranschaulichung wiederum gekippt vorliegt. Sichtbar ist eine durch gebirgsartige Grate charakterisierte Oberflächengestalt, deren charakteristische Abstände deutlich unter 1 μm liegen.

Ausführungsbeispiel 4

Eine Blechprobe von Rein-Aluminium Al 99,5 (EN AW-1050) wird durch Anwendung von Benzin oder Aceton gereinigt, ohne dass eine Beizbehandlung durchgeführt wird.

Die Oberflächenprofilierung erfolgt durch Laserablation unter Verwendung eines gepulsten KrF-Excimerlasers (248 nm), einer durch ein Quadratpixelmuster charakterisierten Cr-Quarzglas-Maske mit einem pitch-Maß von 750 µm und einem Objektiv, das die Maskenebene 1:15 verkleinert auf der Probe abbildet und zu einem lokalen Materialabtrag führt. Maske und Probe werden in geeigneter Weise abgerastert, so dass eine größere Fläche der Laserablation unterworfen ist.

Zur Entfernung atmosphärischer Kontaminationen wird die Probe einer O₂-Niederdruck-Plasmabehandlung unterzogen.

Die Silanisierung erfolgt nach halbstündiger Lagerung in absolutem Ethanol mit einer 10 Vol.-%-igen HTMS-Lösung in Aceton unter Zugabe von 5 Tropfen Triethylamin als Katalysator. Die Probe wird mit Ethanol und Aceton gespült, luftgetrocknet und 1 h bei 120 °C getempert.

Die dynamische Kontaktwinkelmessung wurde an 5-10 Stellen der Probenoberfläche bei 10-20 Messpunkten des Randwinkels pro Tropfen vorgenommen. Es wurden Fortschreitwinkel von ca. 157° und Rückzugswinkel von ca. 157° gemessen.

Fig. 5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer nach Ausführungsbeispiel 4 mittels Laserablation mikrostrukturierten Al-Oberfläche, charakterisiert durch zerklüftete Höcker.

Ausführungsbeispiel 5

Eine Materialprobe des Kohlenstoffstahls C115 wird durch Anwendung von Benzin oder Aceton gereinigt, ohne dass eine Beizbehandlung durchgeführt wird.

Die Oberflächenprofilierung erfolgt durch Laserablation unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasers mit fokussiertem Strahl und rasternder, mäandrierender Strahlsteuerung. Dieses Vor-

gehen führte bei gut aufeinander abgestimmten Bedingungen zu einem Array von Kratern und dazwischen angeordneten Erhebungen mit charakteristischen Abständen von ca. 50 µm.

Zur Entfernung atmosphärischer Kontaminationen wird die Probe einer O₂-Niederdruck-Plasmabehandlung unterzogen.

Die Probe wird zur chemischen Modifizierung für eine Stunde in einer Lösung aus Teflon® AF 1601 (als 0,3 %-ige Lösung in FC 75) immmergiert und nach kurzem Trocknen an der Luft im Trockenschrank getempert (1 h bei 120 °C und 1 h bei 170 °C).

Die dynamische Kontaktwinkelmessung wurde an 5 Stellen der Probenoberfläche bei 10-20 Messpunkten des Randwinkels pro Tropfen vorgenommen. Es wurden Fortschrittswinkel von ca. 157° und Rückzugswinkel von ca. 150° gemessen.

Ausführungsbeispiel 6

Blechproben der Aluminiumwerkstoffe Al Mg1 und Al 99,5, deren Oberflächen eine der Mikrostrukturen gemäß Ausführungsbeispiel 1 (anodische Oxidation) oder 4 (Laserablation) aufweist, wurden nach einer gründlichen Trocknung im Vakuumtrockenschrank (10⁻³ mbar) über 12 h bei 120 °C für 30 min in eine 25 °C warme Lösung von 7,5 % Poly(butadienepoxid) in Benzen gelegt.

Das Poly(butadienepoxid) wurde nach einem bekannten Verfahren [1, 2] aus einem kommerziell erhältlichen Poly(butadienepoxid) mit einer Molmasse von $M_n = 3000$ g/mol so hergestellt, dass der Epoxidierungsgrad 100 % der *cis*-ständigen Doppelbindungen (ca. 75 % aller Doppelbindungen) des Poly(butadienepoxids) betrug. Durch den Kontakt der vorbehandelten Aluminiumoberflächen mit den Molekülen des Poly(butadienepoxids) kam es zur Reaktion zwischen den beiden Reaktionspartnern, wie in Ref. [2] beschrieben. Als Nebenreaktion der kovalenten Anbindung des Poly(butadienepoxids) an die Aluminiumoberfläche traten im Polymer Vernetzungsreaktionen zwischen Epoxidgruppen und alkoholischen OH-Gruppen ein, die bei der Ringöffnung des Epoxids während der kovalenten Anbindung an die (Al-OH)-Gruppen der Aluminiumoberfläche entstehen.

Nach einem 30 min Kontakt der Aluminiumproben mit der Poly(butadienepoxid)lösung wurden die Proben mit über Natrium getrocknetem Benzen gespült. Anschließend wurden über

12 h nicht kovalent gebundene Poly(butadienepoxid)reste mit Benzen im Soxhletschen Extraktionsapparat entfernt. Die extrahierten Proben wurden im Vakuumtrockenschrank (10^{-3} mbar) mehrere Minuten getrocknet.

Es ist bekannt, dass bei der Reaktion von Poly(butadienepoxiden) mit anorganischen Metallen bzw. ihren Oxiden nicht alle Epoxidgruppen geöffnet bzw. umgesetzt werden [2]. Der Restepoxidgehalt Q der dargestellten Proben wurde nach [2] IR-spektroskopisch zwischen $Q = 0,25$ und $Q = 0,35$ bestimmt.

Die Restepoxidgruppen wurden mit verschiedenen per- oder teilfluorierten Alkoholen, wie Perfluor-tert.-butanol, 1H,1H-Perfluor-1-octanol, 1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-octanol, 1H,1H-Perfluor-1-decanol, 1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-decanol, 1H,1H-Perfluor-1-dodecanol, 1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-dodecanol, 1H,1H-Perfluor-1-tetradecanol und 1H,1H-Perfluor-1-hexadecanol, umgesetzt. Dazu wurden die mit Poly(butadienepoxid) gecoateten Aluminiumproben in Lösungen der per- bzw. teilfluorierten Alkohole in wasserfreiem über CaH_2 -getrocknetem Chloroform ($0,025 \text{ mol/l}$) gelegt und 12 h am Rückfluß gekocht. Anschließend erfolgte ein Spülen der Proben mit handelsüblichem Chloroform der Güte p.a. und eine 30 min Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 10^{-3} mbar und 120°C .

Überraschenderweise war die Restepoxidichte hoch genug, um die Probenoberfläche mit einer hinreichenden Menge an per- bzw. teilfluorierten Alkanresten auszustatten, um ultrahydrophobe Oberflächeneigenschaften zu erreichen. Dynamische Kontaktwinkelmessungen an 5 bis 10 Stellen der Proben bei 10 bis 20 Messpunkten des Randwinkels pro Tropfen zeigten unabhängig vom eingesetzten Alkohol Fortschreitrandwinkel von 148° bis 150° . Die Hysteresen waren kleiner als 2° .

Die Ausbildung des oberflächennahen polymeren Poly(butadienepoxid)-Netzwerkes auf der Aluminiumoberfläche stabilisiert die primär erzeugten Strukturen mechanisch.

- [1] Heublein, G.; Albrecht, G.; Klopfer, S: Zur Epoxidierung von Poly(cyclopentadien-co- α -methylstyren), *Acta Polymerica* 36 (1985) 357-361
- [2] Köthe, M.; Müller, M.; Simon, F.; Komber, H.; Adler, H.J.; Jacobasch, H.J.: Poly(butadiene epoxide) – coatings at inorganic surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* A154 (1999) 75-85

Patentansprüche:

1. Ultrahydrophobe Oberflächen, erhältlich durch Oberflächenstrukturierung metallischer Werkstoffe mittels intensivierter anodischer Oxidation oder durch Ätz- oder Beizbehandlungen oder Laserablation und Ausrüstung mit einer dünnen, die Oberflächenstrukturierung nicht signifikant verändernden, hydrophoben Beschichtung.
2. Ultrahydrophobe Oberflächen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die primäre Oberflächenstruktur mittels vernetzender Polyalkenepoxid-Verbindungen stabilisiert ist.
3. Verfahren zur Herstellung ultrahydrophober metallischer Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass metallische Werkstoffe mittels intensivierter anodischer Oxidation oder durch Ätz- oder Beizbehandlungen oder Laserablation strukturiert und anschließend mit einer dünnen, die Oberflächenstrukturierung nicht signifikant verändernden hydrophoben Beschichtung versehen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Al-Werkstoffe in einer Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von 0,5–5 mol/l, bei einer Stromdichte von 20 bis 45 mA/cm², einer Temperatur von 35 bis nahezu 50 °C und einer Dauer von 1000 bis 1800 s anodisch oxidiert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Al-Werkstoffe in einer Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von 2–2,5 mol/l, bei einer Stromdichte von 28 bis 35 mA/cm², einer Temperatur von 35 bis 45 °C und einer Dauer von 1200 bis 1500 s anodisch oxidiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ti-Werkstoffe in einer Schwefelsäure-Salzsäure-Mischung mit Konzentrationen von jeweils 2–6 mol/l bei einer Temperatur von 50 bis 80 °C und einer Dauer von 10 bis 120 s geätzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass metallische Werkstoffe unter Verwendung eines gepulsten Excimerlasers und einer geeigneten Maske oder eines Nd:YAG-Lasers strukturiert werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die primär strukturierten Metalloberflächen mit Polyalkenepoxiden beschichtet und Restepoxidgruppen mit per- oder teilfluorierten Alkoholen umgesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierten Metalloberflächen mit einer Beschichtung trifunktioneller Alkylsilane des Typs $R-SiX_3$, wobei X ein Halogenatom, eine Acyloxygruppe oder eine Alkoxygruppe sein kann und R ein Alkylrest mit einer Kettenlänge von mindestens 6 Kohlenstoffatomen ist, wobei Wasserstoffatome teilweise gegen Fluoratome ausgetauscht sein können, oder mit einer Beschichtung unter sequenzieller Anwendung eines Aminosilans und einer perfluorierten Alkansäure oder mit einer Beschichtung unter sequenzieller Anwendung von N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AAPS) und Teflon® AF oder mit einer Beschichtung von Teflon® AF versehen werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als trifunktionelle Alkylsilane Hexadecyltrimethoxysilan (HTMS) oder Octadecyltrichlorsilan (OTS) oder 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltriethoxysilan (PFDTES) bzw. deren Lösungen verwendet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Aminosilan AAPS und als Alkansäure Perfluormonansäure bzw. deren Lösungen verwendet werden.
12. Verwendung ultrahydrophober Oberflächen nach jeweils einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von schwer benetzbaren Gegenständen.

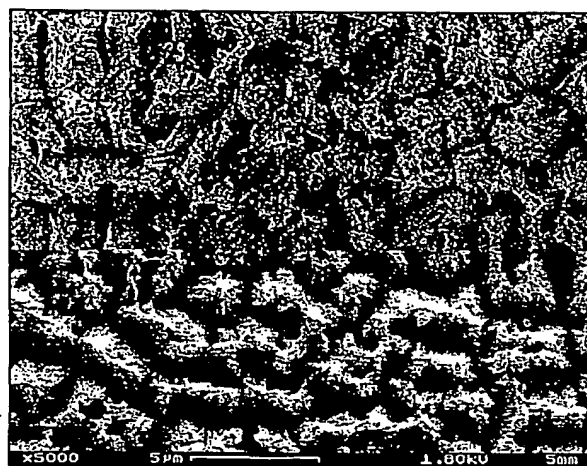


Fig. 1a



Fig. 1b

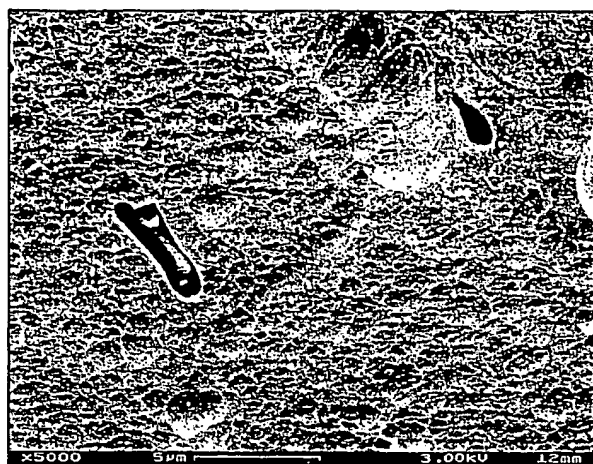


Fig. 2



Fig. 3

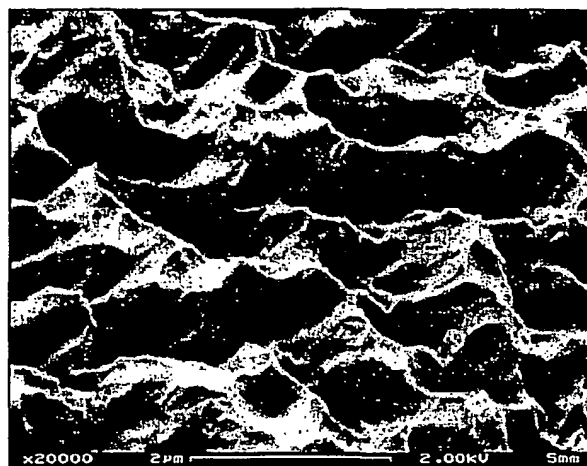


Fig. 4



Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

JE 01/02167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D5/08 C09D163/08 C08G77/04 C25D11/24 C25D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C25D C09K C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 559 387 A (ENDO ISAO ET AL) 17 December 1985 (1985-12-17) column 2, line 21 -column 3, line 4 column 8, line 37-68 column 9, line 16-34 column 10, line 53-62 ---	1,2
X	US 5 766 687 A (RAPPOPORT LEONID) 16 June 1998 (1998-06-16) column 3, line 63 -column 4, line 33,58-61 column 8, paragraph 2 column 7, line 32-36 column 10, line 10-13,63-65 claims 1,3 --- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2001

Date of mailing of the international search report

21/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 01/02167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 10 488 A (GEN MAGNAPLATE CORP) 23 September 1971 (1971-09-23) page 2	1,3,9
A	page 4, paragraph 5 -page 5, paragraph 2 ---	6
X	S. SHIBUICHI, ET AL.: "Super Water- and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure" J. OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 208, 1998, pages 287-294, XP001030149 cited in the application abstract page 289, column 1, paragraph 2	1,3,9,12
A	page 288, column 2, paragraph 2 ---	4,5
X	US 4 230 758 A (NAGAI SHUZO ET AL) 28 October 1980 (1980-10-28) column 1, line 15-18 claims	1,3,9,12
X	EP 0 343 015 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 23 November 1989 (1989-11-23) example 1	1,3,9,12
X	US 3 664 888 A (OGA TOSHISABURO ET AL) 23 May 1972 (1972-05-23)	1,3,9
A	example XA ---	4,5
X	EP 0 213 331 A (BAUS HEINZ GEORG) 11 March 1987 (1987-03-11) claims 4,8	1,3,12
A	page 8, paragraph 2 ---	4,5
P,X	WO 00 39240 A (REIHS KARSTEN ; RUEHLE DIETER (DE); BAYER AG (DE); KIJLSTRA JOHAN () 6 July 2000 (2000-07-06) abstract claims 1,5-7,11-16	1,3,12
X,P	DE 199 03 086 A (WEISSBARTH KARL HEINZ) 27 July 2000 (2000-07-27) the whole document ---	1,3
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In nal Application No
I E 01/02167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOETHE M ET AL: "EXAMINATION OF POLY(BUTADIENE EPOXIDE)-COATINGS ON INORGANIC SURFACES", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, VOL. A154, PAGE(S) 75-85 XP001030171 ISSN: 0927-7757 cited in the application page 76, column 1 -page 77, column 1 ---	1,2
A	US 5 993 965 A (FLAT JEAN-JACQUES ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) claims 1,2,4,5 ---	1,2
A	US 5 126 210 A (WIESERMAN LARRY F ET AL) 30 June 1992 (1992-06-30) examples 1,3,5,12,16,17,20 ---	1,2
A	US 5 473 138 A (BEHL SANJAY ET AL) 5 December 1995 (1995-12-05) the whole document ---	1,7
A	US 5 294 252 A (J.G. GUN) 15 March 1994 (1994-03-15) the whole document ---	9,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1992-223570 XP002180307 & JP 04 149294 A (NITTO KAGAKU KK), 22 May 1992 (1992-05-22) abstract -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
F DE 01/02167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4559387	A	17-12-1985	JP 1515431 C	24-08-1989
			JP 60084375 A	13-05-1985
			JP 63048919 B	03-10-1988
US 5766687	A	16-06-1998	AU 723675 B2	31-08-2000
			AU 5262798 A	10-06-1998
			EP 0946308 A1	06-10-1999
			JP 2001508498 T	26-06-2001
			WO 9822225 A1	28-05-1998
			US 5997953 A	07-12-1999
DE 2010488	A	23-09-1971	DE 2010488 A1	23-09-1971
US 4230758	A	28-10-1980	JP 51093984 A	18-08-1976
			DE 2605902 A1	16-09-1976
			FR 2300823 A1	10-09-1976
EP 0343015	A	23-11-1989	CN 1038968 A , B	24-01-1990
			DE 68905376 D1	22-04-1993
			DE 68905376 T2	02-09-1993
			EP 0343015 A2	23-11-1989
			JP 2089633 A	29-03-1990
			JP 5065349 B	17-09-1993
			KR 9203561 B1	04-05-1992
			US 5009959 A	23-04-1991
US 3664888	A	23-05-1972	JP 56035516 B	18-08-1981
			FR 1588159 A	10-04-1970
			GB 1168821 A	29-10-1969
			GB 1169690 A	05-11-1969
			GB 1179390 A	28-01-1970
			US 3563785 A	16-02-1971
			US 3704176 A	28-11-1972
EP 0213331	A	11-03-1987	DE 3528180 A1	19-02-1987
			DE 3672221 D1	02-08-1990
			EP 0213331 A2	11-03-1987
			ES 2000131 A6	16-12-1987
WO 0039240	A	06-07-2000	DE 19860136 A1	29-06-2000
			AU 2101400 A	31-07-2000
			BR 9916844 A	09-10-2001
			WO 0039240 A1	06-07-2000
			EP 1144537 A1	17-10-2001
			NO 20013050 A	19-06-2001
DE 19903086	A	27-07-2000	DE 19903086 A1	27-07-2000
US 5993965	A	30-11-1999	AU 5467898 A	20-08-1998
			BR 9800637 A	14-12-1999
			CA 2229974 A1	18-08-1998
			CN 1196419 A	21-10-1998
			EP 0859038 A1	19-08-1998
			JP 10232331 A	02-09-1998
US 5126210	A	30-06-1992	US 5032237 A	16-07-1991
			US 5124022 A	23-06-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ... onal Application No
I ... DE 01/02167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5473138	A	05-12-1995	US 5635089 A	03-06-1997
US 5294252	A	15-03-1994	CA 2022039 A1	27-01-1992
JP 4149294	A	22-05-1992	JP 2091576 C	18-09-1996
			JP 7119403 B	20-12-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

DE 01/02167

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B05D05/08 C09D163/08 C08G77/04 C25D11/24 C25D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D C25D C09K C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 559 387 A (ENDO ISAO ET AL) 17. Dezember 1985 (1985-12-17) Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 3, Zeile 4 Spalte 8, Zeile 37-68 Spalte 9, Zeile 16-34 Spalte 10, Zeile 53-62 ---	1,2
X	US 5 766 687 A (RAPPOPORT LEONID) 16. Juni 1998 (1998-06-16) Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 33,58-61 Spalte 8, Absatz 2 Spalte 7, Zeile 32-36 Spalte 10, Zeile 10-13,63-65 Ansprüche 1,3 ---	1,2
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

S Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zech, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

101, DE 01/02167

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 10 488 A (GEN MAGNAPLATE CORP) 23. September 1971 (1971-09-23) Seite 2	1,3,9
A	Seite 4, Absatz 5 -Seite 5, Absatz 2 ---	6
X	S. SHIBUICHI, ET AL.: "Super Water- and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure" J. OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, Bd. 208, 1998, Seiten 287-294, XP001030149 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 289, Spalte 1, Absatz 2	1,3,9,12
A	Seite 288, Spalte 2, Absatz 2 ---	4,5
X	US 4 230 758 A (NAGAI SHUZO ET AL) 28. Oktober 1980 (1980-10-28) Spalte 1, Zeile 15-18 Ansprüche	1,3,9,12
X	EP 0 343 015 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 23. November 1989 (1989-11-23) Beispiel 1 ---	1,3,9,12
X	US 3 664 888 A (OGA TOSHISABURO ET AL) 23. Mai 1972 (1972-05-23)	1,3,9
A	Beispiel XA ---	4,5
X	EP 0 213 331 A (BAUS HEINZ GEORG) 11. März 1987 (1987-03-11) Ansprüche 4,8	1,3,12
A	Seite 8, Absatz 2 ---	4,5
P,X	WO 00 39240 A (REIHS KARSTEN ; RUEHLE DIETER (DE); BAYER AG (DE); KIJLSTRA JOHAN () 6. Juli 2000 (2000-07-06) Zusammenfassung Ansprüche 1,5-7,11-16 ---	1,3,12
X,P	DE 199 03 086 A (WEISSBARTH KARL HEINZ) 27. Juli 2000 (2000-07-27) das ganze Dokument ---	1,3
	--- -/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 01/02167

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KOETHE M ET AL: "EXAMINATION OF POLY(BUTADIENE EPOXIDE)-COATINGS ON INORGANIC SURFACES", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, VOL. A154, PAGE(S) 75-85 XP001030171 ISSN: 0927-7757 in der Anmeldung erwähnt Seite 76, Spalte 1 -Seite 77, Spalte 1 ---	1,2
A	US 5 993 965 A (FLAT JEAN-JACQUES ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Ansprüche 1,2,4,5 ---	1,2
A	US 5 126 210 A (WIESERMAN LARRY F ET AL) 30. Juni 1992 (1992-06-30) Beispiele 1,3,5,12,16,17,20 ---	1,2
A	US 5 473 138 A (BEHL SANJAY ET AL) 5. Dezember 1995 (1995-12-05) das ganze Dokument ---	1,7
A	US 5 294 252 A (J.G. GUN) 15. März 1994 (1994-03-15) das ganze Dokument ---	9,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1992-223570 XP002180307 & JP 04 149294 A (NITTO KAGAKU KK), 22. Mai 1992 (1992-05-22) Zusammenfassung -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ...ales Aktenzeichen
I ...E 01/02167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4559387	A	17-12-1985	JP 1515431 C	24-08-1989
			JP 60084375 A	13-05-1985
			JP 63048919 B	03-10-1988
US 5766687	A	16-06-1998	AU 723675 B2	31-08-2000
			AU 5262798 A	10-06-1998
			EP 0946308 A1	06-10-1999
			JP 2001508498 T	26-06-2001
			WO 9822225 A1	28-05-1998
			US 5997953 A	07-12-1999
DE 2010488	A	23-09-1971	DE 2010488 A1	23-09-1971
US 4230758	A	28-10-1980	JP 51093984 A	18-08-1976
			DE 2605902 A1	16-09-1976
			FR 2300823 A1	10-09-1976
EP 0343015	A	23-11-1989	CN 1038968 A , B	24-01-1990
			DE 68905376 D1	22-04-1993
			DE 68905376 T2	02-09-1993
			EP 0343015 A2	23-11-1989
			JP 2089633 A	29-03-1990
			JP 5065349 B	17-09-1993
			KR 9203561 B1	04-05-1992
			US 5009959 A	23-04-1991
US 3664888	A	23-05-1972	JP 56035516 B	18-08-1981
			FR 1588159 A	10-04-1970
			GB 1168821 A	29-10-1969
			GB 1169690 A	05-11-1969
			GB 1179390 A	28-01-1970
			US 3563785 A	16-02-1971
			US 3704176 A	28-11-1972
EP 0213331	A	11-03-1987	DE 3528180 A1	19-02-1987
			DE 3672221 D1	02-08-1990
			EP 0213331 A2	11-03-1987
			ES 2000131 A6	16-12-1987
WO 0039240	A	06-07-2000	DE 19860136 A1	29-06-2000
			AU 2101400 A	31-07-2000
			BR 9916844 A	09-10-2001
			WO 0039240 A1	06-07-2000
			EP 1144537 A1	17-10-2001
			NO 20013050 A	19-06-2001
DE 19903086	A	27-07-2000	DE 19903086 A1	27-07-2000
US 5993965	A	30-11-1999	AU 5467898 A	20-08-1998
			BR 9800637 A	14-12-1999
			CA 2229974 A1	18-08-1998
			CN 1196419 A	21-10-1998
			EP 0859038 A1	19-08-1998
			JP 10232331 A	02-09-1998
US 5126210	A	30-06-1992	US 5032237 A	16-07-1991
			US 5124022 A	23-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
F DE 01/02167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5473138	A	05-12-1995	US	5635089 A	03-06-1997
US 5294252	A	15-03-1994	CA	2022039 A1	27-01-1992
JP 4149294	A	22-05-1992	JP	2091576 C	18-09-1996
			JP	7119403 B	20-12-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.